

⑤ Int. Cl. ⑥ 日本分類
G 21 c 3/02 136 D 119
C 01 g 43/00 15 P 6
C 01 c 1/28 15 L 2

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

特 許 公 報

昭49-31000

⑨公告 昭和49年(1974)8月17日

発明の数 1

(全4頁)

1

2

④原子燃料の再生法

審 判 昭45-679
①特 願 昭40-54822
②出 願 昭40(1965)9月6日
③発 明 者 泉保
同 大阪市東住吉区西長居町822
中沢元一
同 東京都杉並区上高井戸3の652
宇梶六夫
同 茨木市稲葉町9
④出 願 人 住友原子力工業株式会社
同 大阪市東区北浜5の22
住友金属鉱山株式会社
同 東京都港区新橋5の11の3
ダイキン工業株式会社
同 大阪市北区梅田8新阪急ビル
⑤代 理 人 弁理士 香川隆三

図面の簡単な説明

図面は実施例で使用した装置を示す。

発明の詳細な説明

本発明は原子炉の核燃料として使用した減損ウランまたはその化合物の復活使用のための新規なる処理方法に関するものである。

U^{235} を適当濃度(以下濃縮度と呼ぶ)含むウランまたはその化合物は燃料要素として使用後当然のことながらその濃縮度が低下する。例えば低濃縮ウラン型原子炉を使う場合には通常 U^{235} の濃縮度約3%のウランが燃料として使用されこれは炉内で核崩壊によつてエネルギー発生に利用されて炉外に取出されたときは U^{235} の濃縮度が約2%以下に低下されているのである。

この濃縮度の低下した減損ウラン燃料を如何に有効に再使用に役立てるかは核燃料経済上重要な課題となつている。その方法としては、通常使用済の燃料を所望の濃縮度まで再濃縮するか、或い

はより高濃縮度のウランまたはその化合物と種々の方法で混合して所望の濃縮度とする方法が考えられている。例えば上記低濃縮ウラン型原子炉の廃ウラン燃料を再生するには U^{235} が約4%以上の高濃縮度のウランを該濃縮度の低下したウランと混合することが行なわれる。本発明はここでいう混合方式についての新しい方法を提供するものである。

上述の混合には原子核反応の立場から高度なる均一性が要求され、実際には混合せんとする高、低両濃縮度の各ウランを同種の化合物としたのち相を同じくして注意深く混合しているのが現状である。混合を気相状で行うときもつとも均一性の高い混合効果が得られると言われ、例えば高低濃縮度の両ウランをそれぞれ六弗化ウランとしてから気相状で所望の濃縮度に混合した後、この混合気体を燃料要素として必要な形態の金属ウラン或いは二酸化ウラン等に転換する方法が知られている。また上記の濃縮度の異なる両ウランをそれぞれ酸化ウランを経由する方法に従つて硝酸ウラニルの形にし、水溶液として充分混合した後、必要なウランの化合物に転換する方法もある。更に、これら両ウランを二酸化ウラン粉末の形とし、直接または適当な混合助剤の存在下で、コロイド状に近い状態で充分に混合した後、適当な方法によつて該混合助剤を除去して使用する方法も知られている。これらの外に両者を金属ウランまたは或る種のウラン塩の形で熔融混合する手段等も知られている。しかし従来のこれらの方法では高低両濃縮度のウランまたはその化合物をまず同一の化合物に変換せねばならず、従つて上記の如き混合方式をとる限りその混合処理の後或いは前に別の多くの処理工程を必要とするのである。

核燃料サイクルの立場から見た場合、核反応後の使用済低濃縮度ウランは再処理工程を経てまず硝酸ウラニルまたは酸化ウラン等に変化されるのがふつうである。一方高濃縮度ウランについては

3

ウランの濃縮が現在のところ六弗化ウランの気体拡散法によつて行なわれるのがもつとも一般的であるから、六弗化ウランの形で入手するのが通常である。上述したように現在、これらの形の低濃縮度及び高濃縮度のウラン化合物を混合して所望濃度のウランまたはウラン化合物を得るためには、上述の如く低濃縮度の硝酸ウラニルまたは酸化ウラン等より六弗化ウランを製造して高濃縮度六弗化ウランと気相で混合するか、高濃縮度の六弗化ウランをこれから前記の常法によつて得られた硝酸ウラニルを含有する水溶液とし低濃縮度ウランより得られた硝酸ウラニルを含有する水溶液と液相で混合するか、或いは上の両者を共に別の化合物、例えば二酸化ウラン等に変化し、その後これらを均一に混合する等の方法がとられているのであるが、低濃縮度ウラン側はウラニルイオン含有溶液及び高濃縮ウラン側は六弗化ウランを用いてそのまま一つの工程で均一に混合し、同時に原子炉用の燃料形態を得るに適したウラン化合物として得ることができるならば非常に有利であると考えられる。本発明はこのような観点から研究を行なつた結果完成されたものである。

即ち、本発明は使用済低濃縮度のウランを核燃料として再使用するために、別に常法によつて得られた高濃縮度のウランをこれに混合して所望濃度のウランを得るに際して、使用済の低濃縮度のウランとしてはもつとも入手し易いウラニルイオン (UO_2^{++}) を含む溶液を用い、高濃縮度のウランとしては六弗化ウラン (UF_6) を用い、前者のウラニルイオンを含む溶液に後者の六弗化ウランとアンモニアまたはアンモニア水溶液とを直接同時に導入し混合吸収させ、必要なウランの燃料形態を得るに適した重ウラン酸アンモニウムを得る方法である。

本発明方法によれば前述のような低濃縮度及び高濃縮度ウランとしてそれぞれもつとも入手が容易な低濃縮度のウラニルイオン含有溶液及び高濃縮度の六弗化ウランを予め他の特別の工程によつて他の化合物に変化することなしにそのまま均一に混合して使用済減損ウランの再生を連続的行なうことができる。また本発明で得られる重ウラン酸アンモニウムを分離乾燥し、更にこれを煅焼還元すれば所望濃度の二酸化ウラン或いはこれを更に還元して金属ウランを容易に得ることができる。

4

上に述べたように従来別種のしかも相の異なる化合物を使用して非常に簡単な操作によつて所望濃度のウラン化合物を製造することは原子燃料に要求される高度の均一性の故に全くその可能性は予測されておらなかつたのであるが、本発明によれば低及び高濃縮度のウラン燃料要素の混合及び原子炉燃料を得るのに適した化合物への転換を非常に簡単な操作によつて行うことができ、同時に非常に高い均一性を得ることができる。

本発明によれば低及び高濃縮度のウラン燃料要素の混合及び原子炉燃料を得るのに適した化合物への転換を非常に簡単な操作によつて行うことができ、同時に非常に高い均一性を得ることができる。

本発明に於て用いられる六弗化ウランは非常に加水分解を受け易く、水と接触した場合直ちに弗化ウラニルと弗化水素に分解する。このようにして得られた弗化ウラニル (UO_2F_2) は水に対する溶解度が高く、水溶液中に於ては適当な濃度の範囲ではイオンの形で解離してウラニルイオンとして存在する。この際の溶液中のウラン濃度は硝酸ウラニル (六水和物) 当りに換算して約2規定以下0.1規定程度までが望ましい。これは2規定以上となれば溶液の粘度が上昇して均一混合が困難となり、また0.1規定以下では処理の能率が落ちるためである。このウラニルイオンは言うまでもなく、低濃縮度のウランからのウラニルイオンと同種のものであるから、これらは容易に充分均一に混合し合うのである。

また低濃縮度ウランよりなるウラニルイオン源となる化合物としては金属ウラン、硝酸ウラニル、重ウラン酸アンモニウム、または各種の酸化ウラン等があり、これらはそのまま或いは公知の反応に基づいた処理によつて容易にウラニルイオン溶液とすることができる。本発明における低濃縮度のウラニルイオンを含む溶液とは単なる水溶液に止まらず、硝酸、塩酸或いは硫酸または他の有機酸等の如き適当な酸性溶液であつてもよく、さらにまた減損ウランの再処理工程から得られた硝酸ウラニル溶液、または同様な処理工程から得られた酸化ウランを前述の如き酸に溶解した酸性溶液でもよい。

本発明のもつとも一般的な実施方法は低濃縮度のウラニルイオンを含有する水溶液中に、高濃縮度の六弗化ウランガスとアンモニアまたはアンモ

5

ニア水溶液とをそれぞれ別の導入口から同時に導入し、該水溶液中に後2者を混合吸収させる方法である。ここで六弗化ウランとアンモニアとをそれぞれ別の導入口から導入するのは六弗化ウランとアンモニアを予め混合してから導入するときの5ように両者を直接接触させる場合には、これが反応を起して望ましくない化合物を生成するからこれを避けるためである。以上の操作により重ウラン酸アンモニウムが定量的に沈殿として生成する。本発明の方法はパッチ式操作で実施することもで10きるが、多量のウラニルイオン含有水溶液を処理する場合には工程を連続化するほうが効率的である。その場合には、ウラニルイオン含有水溶液、六弗化ウランおよびアンモニアを一つの反応槽の中に連続的に導入し、同時に反応槽からスラリー15を連続的に取出し、戸過して重ウラン酸アンモニウムを取得する方法によつて実施することができる。本発明はこのような実施態様をも包含するものである。また六弗化ウランは上記のような気体状で用いるほか液体状または固体状でも用いることが20できるが、気体状の場合には、該ウラニルイオン溶液に添加するに際して混合と同時に攪拌の効果を得ることができるための非常に好都合である。また、六弗化ウランまたはアンモニアを導入するときキャリアガスを使用して攪拌の効果を上げ25することもできる。これらの添加混合に際しては別に攪拌機を附属させて攪拌の効果を上げることができる。

本発明の方法を効果的に使用する原子炉の型としては通常いわゆる濃縮ウラン型炉が選ばれる。30その場合の原子炉としては例えば低濃縮ウラン型として U^{235} 濃縮度通常2~4%のもの、或いは高濃縮ウラン型として同じく約20%またはそれ以上のものがある。然しながら天然ウラン型原子炉等その他の原子炉に対しても本発明の方法はそ35の目的に反しない限り適用を防げるものではない。

次に実施例を挙げて本発明を説明する。

実施例

図面の装置を用いて原子炉から排出された使用済減損ウランの再生を行なつた。

図面において1は重ウラン酸のアンモニウム塩(ADUと略称)のスラリー入りのポリエチレン製反応槽で、2は反応槽1内に設けられた攪拌機である。反応槽1から溢出したADUスラリーは

6

戸過器3により戸過され戸塊と戸液に分離される。反応槽1には硝酸ウラニル水溶液が定量ポンプPおよび流量計Fを通過して導入され、アンモニアが流量計Fおよび電磁弁MVを通過して直接導入され、また六弗化ウランが流量計Fを通過して直接導入される。反応槽1にはPHメーター(PH)が設備され、これがアンモニアの流路の電磁弁と連結し、反応槽内のPHはこれによつて一定に保たれる。アンモニアはボンベから直接供給される。また六弗化ウランを収容した容器は、六弗化ウランの消費量を知るために全体が秤量器Wにかけられている。この容器は反応中マントルヒーターで約80℃に加熱される。

以上の装置を用い、次の操作によつてウランの再生を行なつた。

まず、反応槽1にはあらかじめ、純水7.5ℓに U^{235} 濃縮度3%のADU2kg(ウラン含有率75%)を入れ、このスラリーを攪拌しつつ、こ

(1) U^{235} 2%の硝酸ウラニル水溶液(ウラン濃度100g/ℓ)7.5ℓ(ただし、この水溶液は原子炉の使用済減損ウランからなる酸化ウランを硝酸で処理して作られた。)

(2) U^{235} 4%の六弗化ウラン1125g(この六弗化ウランはウラン濃縮工程から得られた濃縮ウランである。

を1時間を要して送入した。この間反応槽1のスラリーはアンモニアガスを送入してPH8となるように維持した。時間の経過にともなつて反応槽1から溢出するADUスラリーは戸過機3により戸過し、戸塊を乾燥したところ2kgの固体が得られた。

この固体(ADU)の一部をとり、 U^{235} の濃度を質量分析計により分析したところ3%であり、通常核燃料として使用する他のウランまたはウラン化合物と比べても U^{235} の濃度分布の点でも相違はなく実用に供して支障のない所望濃縮度のものであることがわかつた。

⑦特許請求の範囲

40 1 低濃縮度の使用済減損ウランまたはその化合物を高濃縮度のウランまたはその化合物と混合して所望の濃縮度のウランまたはその化合物を得る方法において、該所望濃縮度より低い濃縮度のウランからなるウラニルイオンを含む溶液に該所望

7

濃縮度より高い濃縮度のウランからなる六弗化ウランとアンモニアまたはアンモニア水溶液とを直接同時に導入して重ウラン酸アンモニウムを沈澱として取得することを特徴とする低濃縮度の使用済減損ウランまたはその化合物の濃縮方法。

5

⑤引用文献

Reactor Handbook 第2巻 S.M. Stoller 編

8

Interscience Publishers, 1961
年発行 Fuel Reprocessing 第405
～406頁

粉末や金技術講座 第9巻 粉末や金応用製品(IV)

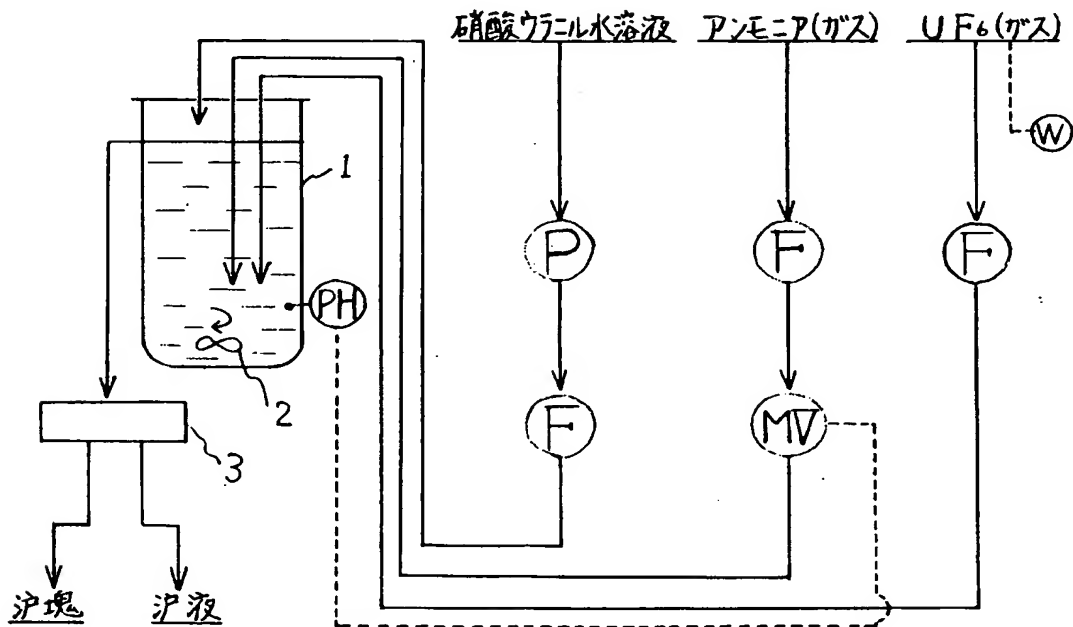
特殊材料 社団法人粉末や金技術協会

編 昭39.5.25 第191～193頁

日刊工業新聞社発行

原子力工業 第9巻 第4号 1963.4 第

10～16頁 日刊工業新聞社発行



-PARTIAL TRANSLATION-

Examined Patent Application Publication No. S49-31000(1974)
Publication Date: August 17, 1974
Application No. S40-54822
Application Date: September 6, 1965

Inventors: Tamotsu Izumi, Gen-ichi Nakazawa and Mutsuo Ukaji
Applicants: SUMITOMO NUCLEAR POWER INDUSTRIES, LTD.,
SUMITOMO METAL MINE, LTD., and
DAIKIN INDUSTRIES, LTD.

Title of the Invention: Method for Regenerating Nuclear Fuel

[CLAIM]

1. A method of concentrating used and depleted uranium with low enrichment or a compound thereof, comprising introducing uranium hexafluoride made from uranium with an enrichment higher than a desired enrichment, and ammonia gas or an aqueous ammonia solution simultaneously and directly into a solution including uranyl ions made from uranium with an enrichment smaller than the desired enrichment, and collecting ammonium diuranate in the form of a precipitate, in a method of preparing uranium with a desired enrichment or a compound thereof by mixing used and depleted uranium with low enrichment or a compound thereof, with a highly enriched uranium or a compound thereof.

Column 5, line 38-column 6, line 38

Working Example

Regeneration of used and depleted uranium, which had been discharged from a nuclear reactor, was carried out with the apparatus shown in the figure.

In the figure, reference numeral 1 denotes a reaction tank made of polyethylene, containing a slurry of ammonium diuranate, which will be abbreviated to ADU hereinafter. Reference numeral 2 denotes a stirrer placed in the reaction tank 1. The ADU slurry overflowing the reaction tank 1 is filtered with a filter 3, and separated into a filter cake and a filtrate. Into the reaction tank 1 are directly introduced an aqueous uranyl nitrate solution through a metering pump P and a flowmeter F, ammonia through a flowmeter F and an electromagnetic valve

MV, and uranium hexafluoride through a flowmeter F. The reaction tank 1 is equipped with a pH meter "PH" that is connected with the electromagnetic valve placed in the flow path of ammonia, so that the pH value of the contents of the reaction tank 1 is kept constant. Ammonia gas is directly supplied from a gas cylinder. Also, a container in which uranium hexafluoride is stored is weighed as a whole with a weigher W, so that an amount of consumed uranium hexafluoride is determined. This container is kept at about 80°C in a mantle heater during the reaction.

Using the apparatus explained above, we regenerated uranium in the following way.

A slurry, including 7.5 liters of pure water and 2 kg of ADU, the uranium content of which was 75% and the uranium component of which had an enrichment of 3% in U^{235} , was placed in the reaction tank 1 in advance. While the slurry was being stirred, to the slurry were added over an hour:

(1) 7.5 liters of an aqueous solution of uranyl nitrate, the uranium concentration of which was 100 g/liter and the uranium component of which included U^{235} in an amount of 2%, wherein this aqueous solution was prepared through a treatment of uranium oxide that had been made from used and depleted uranium discharged from a nuclear reactor, with nitric acid; and

(2) 1125 g of uranium hexafluoride whose uranium includes 4% of U^{235} wherein the uranium component of the uranium hexafluoride was enriched uranium prepared through a uranium enrichment process. Meanwhile, the slurry was kept at pH 8 by the introduction of ammonia gas. The ADU slurry overflowing the reaction tank 1 as time lapsed was filtered with the filter 3, and the filter cake was dried. As a result, 2 kg of solids were obtained.

A part of the solids (ADU) was sampled and the concentration of U^{235} in the sample was measured with a mass spectrometer. The concentration was 3%, which was the desired enrichment and was not different from other uranium or uranium compounds that were typically used as a nuclear fuel in the enrichment and the concentration distribution. The obtained would be subjected to practical use without problems.

7

濃縮度より高い濃縮度のウランからなる六弗化ウランとアンモニアまたはアンモニア水溶液とを直接同時に導入して重ウラン酸アンモニウムを沈澱として取得することを特徴とする低濃縮度の使用済減損ウランまたはその化合物の濃縮方法。

5

㊤引用文献

Reactor Handbook 第2巻 S.M. Stoller 編

8

Interscience Publishers 1961
年発行 Fuel Reprocessing 第405
~406頁

粉末や金技術講座 第9巻 粉末や金応用製品(IV)

特殊材料 社団法人粉末や金技術協会

編 昭39.5.25 第191~193頁

日刊工業新聞社発行

原子力工業 第9巻 第4号 1963.4 第

10~16頁 日刊工業新聞社発行

